

533374

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

29 APR 2005

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2004年5月21日 (21.05.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/041945 A1(51)国際特許分類<sup>7</sup>: C09D 11/00, B41M 5/00, B41J 2/01,  
C07C 49/92, C07D 333/16, C07F 5/00, C09K 11/06(74)代理人: 川口義雄, 外(KAWAGUCHI,Yoshio et al.);  
〒160-0022 東京都新宿区新宿1丁目1番11号友泉新宿御苑ビル Tokyo (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/013839

(22)国際出願日: 2003年10月29日 (29.10.2003)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:  
特願2002-322126 2002年11月6日 (06.11.2002) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒102-8172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 北山靖之 (KITAYAMA,Yasuyuki) [JP/JP]; 〒330-0835 埼玉県さいたま市大宮区北袋町2-336 Saitama (JP). 加藤芳則 (KATOH,Yosinori) [JP/JP]; 〒331-0823 埼玉県さいたま市北区白進町2-1639-1 Saitama (JP). 清柳典子 (KIYOHANAGI,Noriko) [JP/JP]; 〒115-0052 東京都北区赤羽北2-8-1-1111 Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

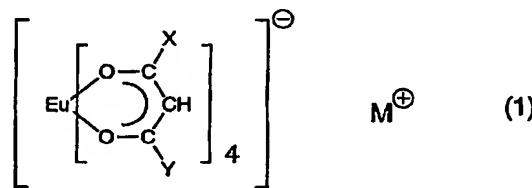
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

WO 2004/041945 A1

(54) Title: INK COMPOSITION

(54)発明の名称: インク組成物



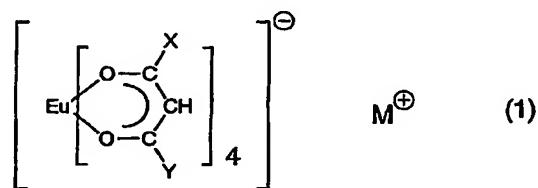
(57)Abstract: An aqueous ink composition containing a europium compound (A) represented by the following formula (1), a binder (B) and an aqueous medium (C). (1) (wherein X represents an aromatic ring group or a heterocyclic ring group that may have a substituent, Y represents a fluorinated hydrocarbon group having 1-10 carbon atoms, and M represents an alkali metal or an alkaline earth metal.)

[統葉有]



## (57) 要約:

下記式（1）で表されるユウロピウム化合物（A）、バインダー（B）及び水系媒体（C）を含有する水系インク組成物。



（式（1）中、Xは置換基を有していてもよい芳香環基又は複素環基を、Yは炭素数1～10のフッ化炭化水素基を、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属をそれぞれ表す。）

## 明 紹 書

## インク組成物

技術分野

本発明は記録材料に関する。更に詳しくは、本発明は可視光下では無色で肉眼で認識できないが、紫外線照射下において発色、視認が可能となる印刷記録を与えるインク組成物に関する。

背景技術

トリス（テノイルトリフルオロアセトナート）ユウロピウム錯体やトリス（ベンゾイルトリフルオロアセトナート）ユウロピウム錯体などが可視光下では無色であるが、紫外線照射下で赤色に発光する化合物として知られており、各種インキなどに応用が図られている（たとえば特許文献1、2参照）。しかしながらそれらの化合物のうち、安定性、耐久性に優れた錯体は溶剤への溶解性、特に水が含まれる溶剤への溶解性に不足しており、応用が制限されてきた。

例えば水を含有する溶剤への応用については様々なユウロビ

ウム錯体で例が述べられている（たとえば特許文献3参照）。

しかし、水を含む媒体に対する十分な溶解性は得られていないのが実情である。特にインク媒体中の水の含有量を増やすと長期保存によりインクに沈殿が見られたり、発光強度が低下したりする等の問題が生じる。また、印刷後の塗膜にべたつきがあり、摩擦によって印字物（文字、バーコード等）がこすれ、読みとりが困難になるという問題もあった。

一方、 $\beta$ -ジケトン類が4配位した希土類の錯体が、紫外線吸収剤として、既に知られている。（たとえば特許文献4参照）

文献リスト

- ・特許文献1：特開2000-160083号公報（第2-4頁）
- ・特許文献2：特開平8-253715号公報（第3-5頁）
- ・特許文献3：特開2002-37791号公報（第3-5頁）
- ・特許文献4：米国特許第3254103号明細書

#### 発明が解決しようとする課題

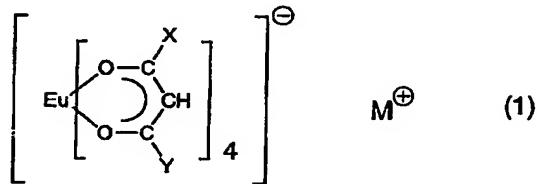
本発明の目的はインクの安定性が良好で、人体および環境に安全な水又は水を含む混合溶媒を媒体とする、紫外線を照射すると赤色に発光するインク組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明者等は上記の問題を解決するために鋭意努力した結果、特定なユウロピウム化合物（錯体）が前記の課題を解決するものであることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち本発明は

(1) 下記式(1)で表されるユウロピウム化合物(A)、バインダー(B)及び水系媒体(C)を含有する水系インク組成物、



(式(1)中、Xは置換基を有してもよい芳香環基又は複素環基を、Yは炭素数1～10のフッ化炭化水素基を、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属をそれぞれ表す。)

(2) 式(1)においてXが置換基を有してもよいベンゼン環基、ナフタレン環基、ピリジン環基、チオフェン環基またはフラン環基である(1)に記載の水系インク組成物、

(3) 式(1)においてYがトリフルオロメチル基である(1)

または(2)に記載の水系インク組成物、

(4)式(1)においてMがアルカリ金属である(1)から(3)

のいずれか一項に記載の水系インク組成物、

(5)(B)が水溶性高分子化合物である(1)から(4)の

いずれか一項に記載の水系インク組成物、

(6)(B)がポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコ

ールまたは分子構造中に環状アミド基を有するポリマーである

(5)に記載の水系インク組成物、

(7)(A)の含有量が0.1~4重量%、(B)の含有量が

0.1~1.5重量%、(C)の含有量が73.5~99.8重

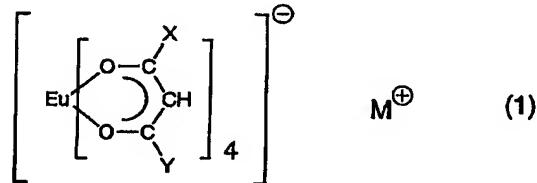
量%である(1)から(6)のいずれか一項に記載の水系イン

ク組成物、

(8)(1)から(7)のいずれか一項に記載の水系インク組

成物で処理された着色体、

(9)下記式(1)で表されるユウロピウム化合物、



(式(1)中、Xは、ベンゼン環基、ナフタレン環基、ピリジン環基、チオフェン環基またはフラン環基を、Yはトリフルオロメチル基を、Mはアルカリ金属をそれぞれ表す)  
に関する。

### 発明の実施の形態

本発明を詳細に説明する。

本発明におけるユウロピウム化合物(A)は、前記式(1)で表されるものであり、式(1)中のXは置換基を有してもよい芳香環基又はヘテロ環基を表し、芳香環基として例えばベンゼン環基、ナフタレン環基、アントラセン環基、アズレン環基、フェナンスレン環基などが挙げられ、複素環基として、例えばピリジン環基、チオフェン環基、フラン環基、ピラジン環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、キノリン環基、インドール環基等が挙げられる。好ましいものとしてはベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、チオフェン環、フラン環等が挙げられる。Xが有しうる置換基としては、アルキル基、アルコキシル基、芳香環基、複素環基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、水酸基、アラルキル基、ハロゲン原子等が

挙げられる。好ましいものとしては、ハロゲン原子、アルキル基等が挙げられる。

Yは炭素数1～10のフッ化炭化水素基を表し、その具体例としてはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘプタデカフルオロオクタン基等のパーフルオロアルキル基；モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリイフルオロエチル基、テトラフルオロプロピル基、オクタフルオロベンチル基等が挙げられる。好ましいものとしてはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタデカフルオロオクタン基等のパーフルオロアルキル基が挙げられ、更に好ましいものはトリフルオロメチル基である。

Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す。Mはユウロビウムのプラス電荷を中和する為に必要であり、ユウロビウム1モルに対してアルカリ金属である場合には1モル、アルカリ土類金属である場合には1／2モル必要である。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが挙げられ、アルカリ土類金属としてはペリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムが挙げられる。好ましいものはリチウム、ナ

トリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムであり、さらに好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウムである。

式(1)においてX、Y、Mの特に好ましい組み合わせは、Xがナフタレン環基またはチオフェン環基であり、Yがトリフルオロメチル基であり、Mがリチウムまたはナトリウムである。

前記一般式(1)の化合物は例えば次のように合成することが可能である。例えばアルコールやアセトン溶媒中、例えばジケトン誘導体と水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のM源として選択されたアルカリ剤の存在下、過塩素酸ユロピウムや塩化ユロピウム等を添加し、通常0°C~80°Cで反応する事によって、容易に合成される。しかしカチオンの構造により、不安定な錯体が生じる物も存在し、安定に単離出来ない錯体等もあるが、pHや温度を調節する事により安定的に単離する事が可能な錯体も存在する。

式(1)の化合物の具体例を表1に示す。表1において、ベンゼン環はPh、ナフタレン環はNp、ピリジン環はPy、チオフェン環はTh、フラン環はFu、ベンジル基はBzをそれ表す。

表 1

化合物 No	X	Y	M
1	2·Th	CF3	Li
2	2·Th	CF3	Na
3	2·Th	CF3	K
4	2·Th	CF3	Mg
5	2·Th	CF3	Ca
6	2·Np	CF3	Li
7	2·Np	CF3	Na
8	2·Np	CF3	K
9	2·Np	CF3	Mg
10	2·Np	CF3	Ca
11	Ph	CF3	Li
12	Ph	CF3	Na
13	Ph	CF3	K
14	2·Fu	CF3	Li
15	2·Fu	CF3	Na
16	2·Fu	CF3	K
17	2·Fu	CF3	Mg
18	3·Py	CF3	Na
19	2·Th	·CF2CF2CH3	K
20	2·Np	·CF2CF2CH3	Na
21	Ph	·CF2CF2CH3	K
22	2·Fu	F2CF2CH3	Na
23	3·Py	F2CF2CH3	Li
24	2·Th	C8F17	Na
25	2·Np	C8F17	K
26	Ph	C8F17	Na
27	2·Fu	C8F17	Na
28	3·Py	C8F17	K

本発明のインキ組成物は、式(1)のユウロピウム化合物(A)  
 (又はその混合物、以下同様)を少なくとも一種以上を含有する。

本発明のインク組成物を調製するに当たり、使用される式

(1) の化合物又はその混合物としては、無機塩含有量の少ないものが好ましい。水性のインク組成物として利用する時は特に無機塩含有量の少ない物が好ましい。

本発明のインク組成物用に、より無機塩含有量の少ない色素とするには、逆浸透膜による方法や、水による洗浄処理、または必要に応じて、式(1)の化合物をメタノール、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコールで、処理する方法等がある。

これら式(1)のユウロピウム化合物(A)の含有量は本発明のインク組成物中、0.001～10重量%、好ましくは0.01～4重量%である。

本発明で使用する、バインダー(B)の好ましい例は、水溶性高分子化合物または疎水性高分子化合物のエマルションである。

使用しうる水溶性高分子化合物としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコールブロック共重合物、ポリエチレンイミン、メチルセルロース、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ナト

リウムカルボキシメチルセルロース、セルロース、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシル基変性ポリビニルアルコールやスルホン酸基変性ポリビニルアルコールなどの変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン／酢酸ビニル共重合物、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、デンプン及びその誘導体、カゼイン、ゼラチン、水溶性イソプレンゴム、ステレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、メチルビニルエーテル／無水マレイン酸共重合物、イソ（又はジイソ）ブチレン／無水マレイン酸共重合体塩等の水溶性のもの等が挙げられる。

疎水性高分子化合物のエマルションとしては、例えばステレン／ブタジエン（S B）共重合体、ステレン／無水マレイン酸共重合体、カルボキシル化ステレン／ブタジエン（S B）共重合体、ステレン／ブタジエン／アクリル酸系共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、アクリル樹脂、アクリル／スチレン樹脂、ポリアクリル酸エステル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリブチラール、エポキシ樹脂、フラン樹脂、ビニルトルエン樹脂、ロジンエステル樹脂等の疎水性高分子化合物

のエマルションや、これら疎水性高分子化合物の構造中に塩基あるいはポリエチレンオキサイドを含有させ自己乳化可能としたエマルション等が挙げられる。

バインダー（B）は常温（およそ5～35°C）でその化合物自体固体のものが好ましく、さらに水溶性高分子化合物であることが好ましい。また、印刷後の塗膜の乾燥性やべたつき等を考慮すると、ポリビニルアルコールあるいは変性ポリビニルアルコールが好ましく、さらに安定性や粘度などを考慮すると重合度150～2000、ケン化度70～99モル%、共重合体中のカルボン酸基又はスルホン酸基0.01～5モル%であるカルボキシル基又はスルホン酸基変性ポリビニルアルコールなどが適している。

また、塗膜の発光強度を考慮すると、分子構造中に環状アミド基を有するポリマーが適している。分子構造中に環状アミド基を有するポリマーとしては、例えばN-ビニルピロリドン、N-ビニルビペリドン、N-ビニルカプロラクタム等の環状アミド基を有するモノマーを単独で重合あるいは他のモノマーと共に重合させて得られるポリマーである。その具体例としてはポリビニルピロリドン、ポリビニルカプロラクタム、ポリビニル

ピロリドン／酢酸ビニル共重合物、ビニルピロリドン／ビニルカプロラクタム共重合物、ビニルピロリドン／ビニルイミダゾール共重合物、ビニルピロリドン／アクリル酸共重合物、ビニルピロリドン／メタクリル酸共重合物、ビニルピロリドン／3-メチル-1-ビニルイミダゾリウム塩共重合物などが挙げられるが、これらに限らず、ポリマーの構造中に環状アミド基を有し、水あるいは水と水溶性有機溶媒との混合溶媒に溶解するものであればよい。ポリマー中での環状アミド基を有するモノマーの重合割合はモル比で30%以上のものが好ましい。少なくとも構造中に環状アミド基を有するポリマーの分子量は、インク組成物の安定性および粘度を考慮すると、4000～200000のものを用いることができ、5000～1000000が好ましく、5000～60000がより好ましい。

バインダー（B）の含有量は、インクの安定性と使用時の粘度などを考慮すると本発明の水系インク組成物中の0.01重量%～20重量%、好ましくは0.1重量%～15重量%である。

本発明の水系媒体（C）は、水、または水と水溶性有機溶剤の混合物である。

使用しうる水溶性有機溶剤の具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1～C4アルカノール；N，N-ジメチルホルムアミド又はN，N-ジメチルアセトアミド等の低級カルボン酸；（モノ又はジ）低級アルキルアミド；N-メチルピロリジン-2-オン等のラクタム類、好ましくは4員環ないし8員環のラクタム類；1，3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン又は1，3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の環式尿素好ましくは5ないし6員環の環式尿素；アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等の直鎖の炭素鎖の長さが炭素数4ないし7のケトン又はケトアルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、好ましくは5ないし6員環の環状エーテル；エチレングリコール、1，2-又は1，3-プロピレングリコール、1，2-又は1，4-ブチレングリコール、1，6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジブロピレングリコール、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のC2～C6アルキレン単位を有する

モノー、オリゴー又はポリアルキレングリコール又はチオグリコール；グリセリン、ヘキサン-1，2，6-トリオール等のポリオール（好ましくは炭素鎖の炭素数が3ないし6のトリオール）；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコール（好ましくはエチレングリコールもしくはポリエチレングリコール）のC1～C4アルキルエーテル；アーブチロラクトン等があげられるが、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、イソブロパノール、N-メチルピロリジン-2-オンが好ましい。

これらの水溶性有機溶剤は上記のものに限定されるものではなく、溶媒の吸湿性、保湿性、配合物の溶解性、浸透性、インクの粘度などを考慮して適宜単独または2種以上併用して用いられる。

本発明のインク組成物は、水の割合が高い混合溶剤中でも安定性が良好で、沈殿が生じたり、経時的な発光強度の低下を起こしたりすることがない。従って、本発明のインク組成物は溶

剤の臭気や可燃性の低下など環境に配慮したインクにすることができる。インクの乾燥速度などを調整するために水溶性有機溶剤を併用することもできるが、混合溶剤（水／水溶性有機溶剤）中の水の割合は通常10重量%以上で、好ましくは10～90重量%、より好ましくは20～80重量%である。

また、本発明のインク組成物に、特に耐水性が求められるような用途の場合、耐水化剤を添加してもよい。使用しうる耐水化剤の例としては、グリオキザールやメチロールメラミン、水溶性エポキシ化合物等が挙げられる。水溶性エポキシ化合物の具体例としては、例えばエチレンボリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレンボリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールボリグリシジルエーテル、ラウリルアルコールグリシジルエーテルなどが挙げられる。耐水化剤の量は、前記バインダーの量に対して通常0.5～50重量%、より好ましくは1～30重量%である。

更に、本発明のインク組成物は、インク調製剤を0～10重量%、好ましくは5重量%以下含有していても良い。インク調製剤としては、上記の水、色素成分及び水溶性有機溶剤以外の全ての成分が挙げられ、例えば防腐剤、pH調整剤、防錆剤、

水溶性紫外線吸収剤、界面活性剤、溶解助剤、比抵抗調整剤などが挙げられる。又表面張力や粘度、導電性などを調整するための薬剤を含有することも出来る。防腐剤としては、例えばデヒドロ酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等があげられる。pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを6～10の範囲に制御できるものであれば任意の物質を含有することができる。その例として、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライド、四硝酸ベンタエリスリトール、ジシクロヘキシリアンモニウムニトライドなどが挙げられる。水溶性紫外線吸収剤としては、例えばスルホン化されたベンゾフェノンまたはスルホン化されたベンゾトリアゾール等があげられる。

界面活性剤としては、例えばアニオン界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤などがあげられる。使用しうるアニオン界面活性剤の例としては $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩などが挙げられる。カチオン界面活性剤としては2-ビニルピリジン誘導体、ポリ4-ビニルピリジン誘導体などがあげられる。使用しうる両性界面活性剤の例としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタインなどがあげられる。使用しうるノニオン界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステルなどのエステル系、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオールなどのアセチレングリコール系などが挙げられる。使用しうる溶解助剤の例としては、例えば、尿素、 $\varepsilon$ -カプロラクタム等が、又比抵抗調整剤としては無機塩類、有機塩類等が挙

げられる。これらのインク調製剤は、単独もしくは混合して用いられる。

本発明のインク組成物は、式(1)のユウロピウム化合物(A)、バインダー(B)、水、必要に応じて水溶性有機溶剤、インク調製剤等を混合し、必要により、最終的に水で全量を調整する事により調製される。またさらに必要ならインク組成物を得た後で濾過を行い、雑物を除去してもよい。インクのpHは6～10程度が好ましい。

本発明のインク組成物の最も好ましい用途はインクジェット記録用としての使用である。この場合は式(1)のユウロピウム化合物(A)中の金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等の無機塩の含有量は、前記した通りであるが、より少なく制御されたもの用いるのが好ましい。

本発明のインク組成物は通常のバーコーター塗工、エアナイフ塗工、グラビア塗工、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷などそれ自体公知の方法で、紙、合成紙又はフィルム上に塗工又は印刷する。

本発明のインク組成物をインクジェット記録方法に使用する場合において、使用しうる被記録材の具体例としては、例えば、

ハガキ、封筒を含む郵便物や、紙、フィルム等の情報伝達用シートが挙げられ、普通紙や合成紙、フィルムのほかに、これらの基材にインク受容層を設けたものも用いられる。インク受容層は、例えば上記基材にカチオン系ポリマーを含浸あるいは塗工することにより、また多孔質シリカ、アルミナゾルや特殊セラミックス等のインク中の色素を吸収し得る無機微粒子をポリビニルアルコールやポリビニルピロドン等の親水性ポリマーと共に上記基材表面に塗工することにより設けられる。また、白度向上の為に蛍光染料が塗工されることもある。また有色の印刷乃至着色がされていてもよい。通常、インク受容層を設けた情報伝達用シートに利用した方が、画像が鮮明で、かつ耐水性が強いことが知られている。印刷後の乾燥膜厚は、印刷方式により異なるが、通常  $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$  程度（重さにする  $0.001 \sim 10 \text{ g/m}^2$ ）、 $0.005 \sim 3 \mu\text{m}$  程度が好ましい。

本発明のインク組成物を用いてインクジェット記録方法により、被記録材に記録するには、本発明のインク組成物を収納した容器をそれ自体公知のインクジェットプリンタにセットし、通常の方法でインクジェット法による記録を行えばよい。本発

明のインク組成物を適用出来るインクジェットの方式としては、機械的振動を利用したピエゾ方式、加熱により生じる泡を利用したバブルジェット（登録商標）方式等が挙げられる。インクジェット記録方法による場合の膜厚は0.005～0.2μm程度が好ましい。

本発明の水性のインク組成物は水の割合が高い混合溶剤中でも安定性が良好で、経時的な発光強度の低下もなく、さらにその塗膜は耐摩擦性、耐水性、耐光性が良好である。

したがって本発明の水性インク組成物は溶剤の臭気や可燃性の低下など環境に配慮したインクとすることができます。また、従来問題となっていた安定性不良によるインクジェットプリンタのノズルの目詰まりや、コーティング時の沈降の問題もなく、隠し文字やセキュリティーに関する印刷物等に利用することができる低公害性の水性インク組成物として利用価値が高い。また、本発明の水性のインク組成物は、水での希釈性が良好である為、インクの製造設備、あるいはそのインクを用いる記録装置を洗浄する際に、水で容易に洗浄することができる。

本発明のユウロピウム化合物は、水の割合が高い混合溶剤への溶解度が高く、保存安定性も良好である。従ってこれを用い

た水系のインク組成物は、水の割合が高い混合溶剤中でも安定性が良好で、経時的な発光強度の低下もない。また、発光強度が高い為、インク組成物中のユーロピウム化合物（錯体）の含有量を減らすことも可能である。さらにその塗膜は耐摩擦性、耐水性が良好である。又印刷物の耐光性が良好である。

したがって本発明の水系インク組成物は溶剤の臭気や可燃性の低下など環境に配慮したインクとなりうる。また、従来問題となっていた安定性不良によるインクジェットプリンタのノズルの目詰まりや、コーティング時の沈降の問題もなく、隠し文字やセキュリティーに関する印刷物等に利用することができる水系のインク組成物として利用価値が高い。

また、本発明のユーロピウム化合物（錯体）は水溶性が高いため、ユーロピウム化合物及びそれを用いたインクの製造設備、あるいはそのインクを用いる記録装置を洗浄する際に、水で容易に洗浄することができる。

### 実施例

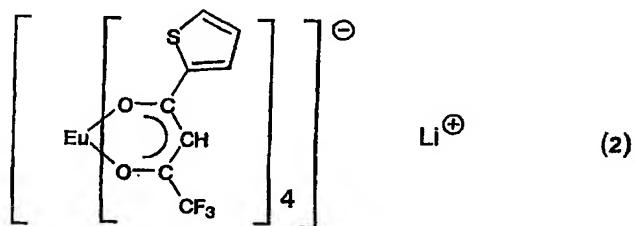
本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明がこれらに限定されるものではない。尚、実施例において部は重

量部を意味する。

### 実施例 1（化合物 N o. (1) の合成）

エタノール 70 部、4,4,4-トリフルオロメチル-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオン 11 部、10%水酸化リチウム水溶液 11.8 部を室温にて混合し、この溶液中に塩化ユウロピウム六水塩 4.5 部を水 10 部に溶解した水溶液を滴下し、3 時間攪拌した。反応終了後、反応液を 1000 g の氷水中に滴下し、析出した白色固体をろ過乾燥し、下記式にて示される化合物 (2) を 11 部得た。吸収スペクトル（メタノール）吸収極大波長 334 nm

蛍光スペクトル（メタノール）励起最大波長 334 nm：蛍光最大波長 616 nm



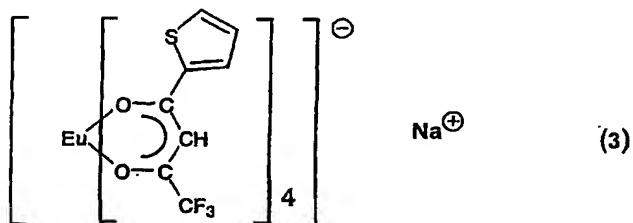
### 実施例 2（化合物 N o. (2) の合成）

エタノール 70 部、4,4,4-トリフルオロメチル-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオン 11 部、10%水酸化ナ

トリウム水溶液 19.8 部を室温にて混合し、この溶液中に塩化ユウロピウム六水塩 4.5 部を水 10 部に溶解した水溶液を滴下し、3 時間攪拌した。反応終了後、反応液を 1000 g の氷水中に滴下し、析出した白色固体をろ過乾燥し、下記式にて示される化合物（3）を 11 部得た。

吸収スペクトル（メタノール）吸収極大波長 344 nm

蛍光スペクトル（メタノール）励起最大波長 344 nm：蛍光最大波長 616 nm

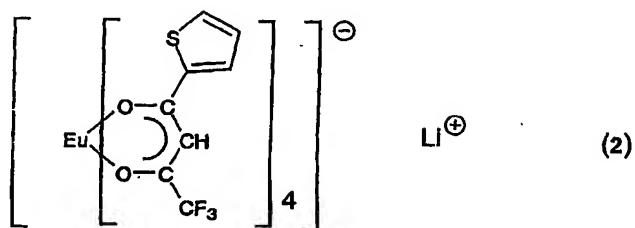


### 実施例 3（化合物 No. (1) の合成）

エタノール 82 部、4,4,4-トリフルオロメチル-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオン 11 部、10% 水酸化リチウム水溶液 11.8 部を室温にて混合し、この溶液中に塩化ユウロピウム六水塩 4.5 部を水 43 部に溶解した水溶液を滴下し、3 時間攪拌し、下記式（2）の化合物の溶液を得た（溶液中、式（2）の化合物の濃度は、理論値で 8.5% である）。

吸収スペクトル（メタノール）吸収極大波長 3 3 4 n m

蛍光スペクトル（メタノール）励起最大波長 3 3 4 n m : 蛍光  
最大波長 6 1 6 n m

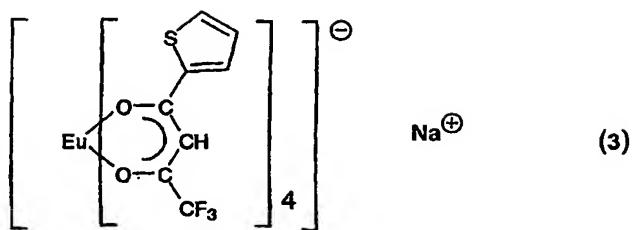


#### 実施例 4 (化合物 N o . ( 2 ) の合成)

エタノール 8 2 部、4 , 4 , 4 - トリフルオロメチル - 1 - ( 2 - チエニル ) - 1 , 3 - プタンジオン 1 1 部、1 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 1 9 . 8 部を室温にて混合し、この溶液中に塩化ユロピウム六水塩 4 . 5 部を水 4 3 部に溶解した水溶液を滴下し、3 時間攪拌し、下記式 ( 3 ) の化合物の溶液を得た（溶液中、式 ( 3 ) の化合物の濃度は、理論値で 8 . 2 % である）。

吸収スペクトル（メタノール）吸収極大波長 3 4 4 n m

蛍光スペクトル（メタノール）励起最大波長 3 4 4 n m : 蛍光  
最大波長 6 1 6 n m



### 実施例 5（化合物 N o. (11) の合成）

実施例 3において 4, 4, 4 - トリフルオロメチル - 1 - (2 - チエニル) - 1, 3 - プタンジオン 1 1 部の代わりに 4, 4, 4 - トリフルオロメチル - 1 - (フェニル) - 1, 3 - プタンジオン 1 1 部を用いる以外は実施例 3 と同様にして化合物 N o. (11) を得た（溶液中、N o. (11) の化合物の濃度は、理論値で 8.3 %である）。

蛍光スペクトル（メタノール）励起最大波長 341 nm : 蛍光最大波長 615 nm

### 実施例 6（化合物 N o. (14) の合成）

実施例 3において 4, 4, 4 - トリフルオロメチル - 1 - (2 - チエニル) - 1, 3 - プタンジオン 1 1 部の代わりに 4, 4, 4 - トリフルオロメチル - 1 - (2 - フロイル) - 1, 3 - プタンジオン 1 0 部を用いる以外は実施例 3 と同様にして化合物

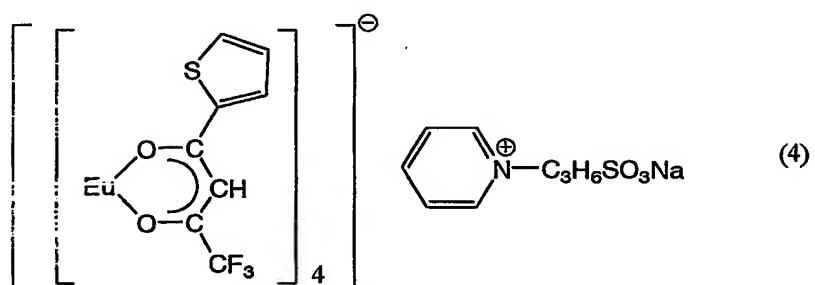
N o . ( 1 4 ) を得た ( 溶液中、 N o . ( 1 4 ) の化合物の濃度は、理論値で 8 . 0 % である)。

蛍光スペクトル (メタノール) 励起最大波長 3 5 5 n m : 蛍光最大波長 6 1 5 n m

#### 比較例 1 ( 比較化合物の合成 )

実施例 4において塩化ユウロピウム六水塩の水溶液を滴下した後、1-(3-スルホプロピル)ビリジニムヒドロキシベタイン 3 部を加え 3 時間攪拌し、下記式 (4) にて示される比較化合物 (特許文献 3 に記載の N o . 5 の化合物) を得た ( 溶液中、式 (4) の化合物の濃度は、理論値で 9 . 2 % である)。

蛍光スペクトル (メタノール) 励起最大波長 3 4 2 n m : 蛍光最大波長 6 1 6 n m



## 実施例 7

エタノール	60 部
水	40 部
KL-506 (注1)	3 部
実施例3で得られたNo. (1)の化合物の反応液	16 部
(注1) : KL-506 (クラレ製) カルボキシル基変性PVA (重合度600、ケン化度74~80)	

上記の成分を混合溶解し、さらにこの溶液を0.45ミクロンのメンブランフィルターにて精密ろ過し、本発明の水系インク組成物を得た。これをバーコーターを用いて白色PET東レルミラーE22上に約0.05g/m<sup>2</sup>（膜厚約0.05μm）の膜厚になるように塗工・乾燥させて本発明の着色体を作製した。

## 実施例 8

実施例7において実施例3で得られたNo. 1の化合物の反応液の代わりに実施例4で得られた化合物No. 2の化合物の反応液を用いる以外は実施例1と同様にして本発明の水系インク組成物および本発明の着色体を得た。

## 実施例 9

実施例 7 において K L - 5 0 6 の代わりに V A - 3 7 E (注 2) を用いる以外は実施例 7 と同様にして本発明の水系インク組成物および本発明の着色体を得た。

(注 2) : ルビスコール V A - 3 7 E (B A S F 製) ピニルピロリドン／酢酸ピニル = 3 0 / 7 0 共重合物のエタノール 5 0 % 溶液

## 実施例 10

エタノール	4 0 部
-------	-------

1 - プロパノール	3 5 部
------------	-------

水	2 0 部
---	-------

K - 3 0 (注 8)	3 部
---------------	-----

実施例 5 で得られた N o . 1 1 の化合物の反応液	1 6 部
--------------------------------	-------

注 8) ルビスコール K - 3 0 (B A S F 製) ポリピニルピロリドン

上記の成分を用いる以外は実施例 7 と同様にして本発明の水系インク組成物および本発明の着色体を得た。

## 実施例 11

実施例 10 において実施例 5 で得られた N o . 1 1 の化合物の反応液の代わりに実施例 6 で得られた N o . 1 4 の化合物を

用いる以外は実施例 10 と同様にして本発明の水系インク組成物および本発明の着色体を得た。

### 比較例 2

実施例 10 において実施例 5 で得られた No. 11 の化合物の反応液の代わりに比較例 1 で合成した化合物の反応液を用いる以外は実施例 10 と同様にして比較用の水系インク組成物および着色体を得た。

この様にして得られた本発明の水系インク組成物および着色体の各種の評価試験を行い、それぞれの結果を表 2 に示す。また、評価基準は以下に述べるものを探用した。

表 2 評価結果

	インクの状態		発光強度	
	作製直後	経時	作製直後	経時
実施例 7	○	○	450	446
実施例 8	○	○	428	417
実施例 9	○	○	702	785
実施例 10	○	○	680	658
実施例 11	○	○	710	715
比較例 2	○	○	435	428

表 2 ( 続き ) 評価結果

	耐摩耗性	耐水性	耐光性	インクジェット適性
実施例 7	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○
実施例 9	○	○	○	○
実施例 10	○	○	○	○
実施例 11	○	○	○	○
比較例 2	○	○	○	○

## 各試験方法についての説明

## ( 1 ) インクの状態 ( 作製直後 )

得られたインク組成物の状態を目視で観察することにより評価した。

○：溶解または分散の均一な状態で安定している。

△：沈降物がみられるが、再分散性は良好であり、攪拌すれば均一な状態となる。

×：沈殿、分離がみられる。

## ( 2 ) インクの状態 ( 経時 )

得られたインク組成物を 40 °C で 2 週間保存し、インクの状態を目視で観察することにより安定性を評価した。

○：溶解または分散の均一な状態で安定している。

△：沈降物がみられるが、再分散性は良好であり、攪拌す

れば均一な状態となる。

×：沈殿、分離がみられる。

#### (3) 発光強度（インク作製直後）

得られた着色体の発光強度を測定した。測定は分光蛍光光度計 F P - 6 6 0 0（日本分光（株）製）にて行った。

測定は 3 2 0 n m の励起光を照射し、6 1 5 n m の発光強度を測定した。

#### (4) 発光強度（経時）

得られたインク組成物を 4 0 °C で 2 週間保存し、塗膜の発光強度を同様に測定した。

#### (5) 耐摩擦性

得られた着色体を指で 1 往復擦り、ブラックライトにて紫外線を照射して発光を目視で確認した。

○：赤色に良好に発光した

×：発光がみられなかつた

#### (6) 耐水性

得られた着色体を基材ごと水道水に 1 分間浸漬し、乾燥させてからブラックライトにて紫外線を照射して発光を目視で確認した。

○：赤色に良好に発光した

×：発光がみられなかった、あるいは発光が弱かった

#### ( 7 ) 耐光性

得られた着色体を室内の壁に貼り、2週間後に紫外線を照射し、発光の様子を観察した。

○：赤色に良好に発光した

×：発光がみられなかった、あるいは発光が弱かった

#### ( 8 ) インクジェット適性

各実施例で得られたインク組成物をインクジェットプリンタ（NEC社製 商品名 PICTY 100L）を用いて普通紙上にバーコード印字を行った。

○：適正なバーコードが印字出来た

×：適正なバーコードが印字出来なかった

#### 実施例 1 2

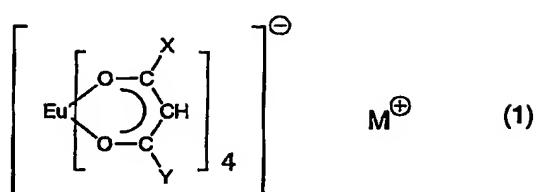
実施例 1 0 で得られた本発明のインク 1 0 部に水 5 0 部を添加し、その状態を観察したところ透明な液体であった。それに對し比較例 2 で得られたインク 1 0 部に水 5 0 部を添加したところ白濁し、経時的に沈殿が発生した。本発明のインクは水で

の希釈性が良好であったが比較用のインクは水での希釈性が不十分であった。

表2および実施例12から明らかのように、本発明の水系インク組成物は安定性が良好で発光強度の経時的な低下もなく、また水での希釈性が良好であった。さらにその着色体は耐摩擦性、耐水性、耐光性が良好であった。

## 請求の範囲

1. 下記式(1)で表されるユウロピウム化合物(A)、バインダー(B)及び水系媒体(C)を含有する水系インク組成物。



(式(1)中、Xは置換基を有してもよい芳香環基又は複素環基を、Yは炭素数1～10のフッ化炭化水素基を、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属をそれぞれ表す。)

2. 式(1)においてXが置換基を有してもよいベンゼン環基、ナフタレン環基、ピリジン環基、チオフェン環基またはフラン環基である請求項1に記載の水系インク組成物。

3. 式(1)においてYがトリフルオロメチル基である請求項1または請求項2に記載の水系インク組成物。

4. 式(1)においてMがアルカリ金属である請求項1から3のいずれか一項に記載の水系インク組成物。

5. (B)が水溶性高分子化合物である請求項1から4のいず

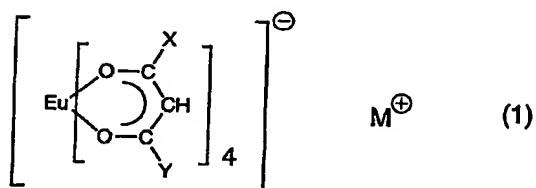
れか一項に記載の水系インク組成物。

6. (B) がポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコールまたは分子構造中に環状アミド基を有するポリマーである請求項 5 に記載の水系インク組成物。

7. (A) の含有量が 0.1 ~ 4 重量%、(B) の含有量が 0.1 ~ 1.5 重量%、(C) の含有量が 73.5 ~ 99.8 重量% である請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の水系インク組成物。

8. 請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の水系インク組成物で処理された着色体。

9. 下記式 (1) で表されるユウロピウム化合物。



(式 (1) 中、X は、ベンゼン環基、ナフタレン環基、ピリジン環基、チオフェン環基またはフラン環基を、Y はトリフルオロメチル基を、M はアルカリ金属をそれぞれ表す)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13839

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01, C07C49/92, C07D333/16,  
C07F5/00, C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09D11/00-11/20, B41M5/00, B41J2/01-2/21, C07C49/92,  
C07D333/16, C07F5/00, C09K11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), REGISTRY (STN), WPI (DIALOG)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-17571 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 20 January, 1998 (20.01.98), Claims; examples (Family: none)	1-5, 7-9 6
Y	JP 8-239609 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 17 September, 1996 (17.09.96), Claims; Par. No. [0011] (Family: none)	6
X A	JP 64-26583 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 27 January, 1989 (27.01.89), Claims; synthesis example (Family: none)	9 1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is used to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 January, 2004 (09.01.04)

Date of mailing of the international search report  
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/JP03/13839**C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2002-348508 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 04 December, 2002 (04.12.02), Claims; examples (Family: none)	1-9
P,X	JP 2002-356632 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), Claims; examples (Family: none)	1-9
P,X	JP 2003-261809 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 19 September, 2003 (19.09.03), Claims; examples (Family: none)	1-9

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1' C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01, C07C49/92,  
C07D333/16, C07F5/00, C09K11/06

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1' C09D11/00-11/20, B41M5/00, B41J2/01-2/21,  
C07C49/92, C07D333/16, C07F5/00, C09K11/06

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA (STN)  
REGISTRY (STN)  
WPI (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-17571 A (東洋インキ製造株式会社) 1998. 01. 20, 【特許請求の範囲】，【実施例】 (ファミリーなし)	1-5, 7-9
Y		6
Y	JP 8-239609 A (東洋インキ製造株式会社) 1996. 09. 17, 【特許請求の範囲】，【0011】 (ファミリーなし)	6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 09. 01. 2004	国際調査報告の発送日 27. 1. 2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 松本 直子 4V 3133 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 64-26583 A (三井東圧化学株式会社) 1989. 01. 27, 特許請求の範囲、合成例 (ファミリーなし)	9
A		1-8
PX	JP 2002-348508 A (東洋インキ製造株式会社) 2002. 12. 04, 【特許請求の範囲】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-9
PX	JP 2002-356632 A (東洋インキ製造株式会社) 2002. 12. 13, 【特許請求の範囲】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-9
PX	JP 2003-261809 A (東洋インキ製造株式会社) 2003. 09. 19, 【特許請求の範囲】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-9